

氏名	AHMED MARJJUK
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	自博甲第8号
学位授与年月日	令和7年3月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
文部科学省報告番号	甲第844号
専攻名	創成理工学専攻
学位論文題目	Development of new adsorbent by using Ternary mixed hydrous oxide. (三元素系複合含水酸化物を用いた新規吸着剤の開発)
論文審査委員	主査 島根大学教授 笹井 亮 島根大学教授 矢島 啓 島根大学教授 桑原 智之

論文内容の要旨

Water is an essential resource, crucial not only for survival but also for industrial and agricultural processes. However, the treatment of wastewater containing hazardous inorganic anions like fluoride, arsenic, phosphate, and others has become a critical concern due to their stable and toxic nature, leading to severe environmental and health risks. Adsorption has emerged as a promising solution for the removal of these pollutants, especially at low concentrations. Yet, the effective removal of fluoride and arsenic remains challenging, particularly in regions with high natural levels of these contaminants, causing widespread drinking water contamination and significant health impacts.

This research explores the adsorption capacity of mixed hydrous oxide materials, particularly SAM118 and SFM05905, for the removal of fluoride and arsenic from water. SAM118, a Si-Al-Mg oxide material, and SFM05905, a Si-Fe-Mg composite with a higher iron ratio, were synthesized using a neutralization-precipitation method to enhance adsorption performance. SAM118 demonstrated high selectivity for fluoride, while SFM05905 exhibited increased arsenic adsorption, with notable effectiveness for both arsenate (As-V) and arsenite (As-III).

The study's objectives include investigating the adsorption mechanisms of fluoride and arsenic in these materials, analyzing the effect of competing ions and temperature on adsorption efficiency, and assessing adsorption performance in column-based systems with granular adsorbents. The findings reveal the potential of SAM118 and SFM05905 as cost-effective, high-capacity adsorbents for treating contaminated water sources. This research contributes to advancing water purification technologies by offering practical insights into adsorption-based treatment solutions, aiming to improve access to safe drinking water in arsenic- and fluoride-affected regions.

論文審査結果の要旨

有害陰イオンであるフッ化物イオンやヒ素（ヒ酸，亜ヒ酸）による飲料水や地下水汚染は，公衆衛生に重大なリスクをもたらす世界的な環境問題となっている。安全な飲料水や水処理技術を提供するには，これらの有害イオンを効果的に除去できる水処理技術が必要である。しかし，工場廃水処理に利用される凝集沈殿法では飲料水基準まで濃度を低下させることが経済的に難しく，また低濃度処理に利用可能な吸着剤はセリウムやジルコニウムといった希少性が高く高価な金属が原材料として使用される。そこで，本研究ではより安価でありふれた元素からなる吸着剤の開発を目指した。既往の研究では，水溶液中の有害陰イオンを除去するため，ケイ素（Si），アルミニウム（Al），マグネシウム（Mg）からなる Si-Al-Mg 混合水和酸化物，あるいは Si，鉄（Fe），Mg からなる Si-Fe-Mg 混合水和酸化物の利用が検討され，特にフッ化物イオンに対しては金属元素モル比として Si:Al:Mg=1:1:8 の Si-Al-Mg 混合水和酸化物（SAM118）の吸着能力が高く，またヒ素に対しては Si:Fe:Mg=0.5:9:0.5 の Si-Fe-Mg 混合水和酸化物（SFM05905）の吸着能力が高いことが示された。しかし，合成された吸着剤は粉末状であることから，これらを実際の水処理に適応するためには粒状に成形して吸着能力を評価する必要がある。本研究は，粒状化した SAM118 と SFM05905 をそれぞれフッ化物イオン除去とヒ素除去に用いる固定層吸着装置に適用することを目指して性能評価を行った。

第1章では，フッ素やヒ素に関する健康問題や環境問題について振り返り，さらにそれぞれの有害イオンの除去方法について調べ，その問題点を評価した。また，既往の研究から SAM118 と SFM05905 の現状での性能と問題点について整理し，本研究の方向性について示した。

第2章では，合成した粉末状 SAM118 の構造特性を評価した。SAM118 はハイドロタルサイトおよび結晶質と非晶質の水酸化マグネシウムが混在する構成成分であることが示された。また，バッチ法にてフッ化物イオン吸着能力を評価した結果，SAM118 は初期濃度 15 mg/L の NaF 溶液のとき，24 時間で吸着平衡となり，吸着量は 11.19 mg/g であることが示された。

第3章では，SAM118 の粒状化を検討した。粉末状 SAM118 をポリアクリルアミド（PAA）ゲルに担持して粒状にカットした後，凍結乾燥して透水性の高い PAA クライオゲルを担持体とした粒状 SAM118 を作成した。バッチ法でフッ化物イオン吸着能力を評価した結果，粒状 SAM118 の吸着量は 7.79 mg/g であった。担持率 71.0%より担持剤である PAA ゲルの重量を引いた吸着量は約 11 mg/g であり，十分な吸着量を得た。しかし，吸着平衡到達時間は 48 時間と伸び，吸着速度は低下した。カラムを用いた吸着試験（原水濃度 15 mg/L，破過点 8 mg/L）により貫流容量を算出した結果，空間速度（SV）が 0.31/h のとき 5.27 mg/g（粉末換算で 8.06 mg/g）であった。実際の温泉水を用いて同様に吸着試験した結果，貫流容量は 2.40 mg/g（粉末換算で 3.38 mg/g）に低下し，共存物質による吸着阻害を受けた。共存物質である塩化物イオンや硫酸イオンは一旦吸着され，その後脱着することが示されたが，このような共存物質の影響により貫流容量が低下したと推察した。

第4章では，合成した粉末状 SFM05905 の構造特性を評価した。SFM05905 は非晶質であったことから，非晶質含水酸化鉄が主要構成成分と推定した。また，バッチ法でヒ酸（As(V)），亜ヒ酸（As(III)）（10~150 mg/L）の吸着試験を行った。吸着等温線は Langmuir 式に該当し，ヒ酸の 21~24 mg/g，亜ヒ酸は 30~31 mg/g の最大吸着量が算出された。吸着試験結果から各種陰イオンの吸着選択性を分配係数で評価した結果，単独イオンの条件では $As(III) \approx PO_4 > As(V) \gg F \approx SO_4 \approx NO_3 > CO_3$ の順であったが，ヒ酸・亜ヒ酸・リン酸の混合条件ではリン酸の選択性が低下した。またギブス自由エネルギー（ ΔG ）値は -15.6~1.0 kJ/mol の範囲で，吸着プロセスは自発的に進行するが，温度が上昇すると吸着速度が低下することを示唆した。

第5章では、SFM05905をPAAクライオゲルに担持し、ヒ酸・亜ヒ酸・リン酸を対象にカラム試験（SV=3.3 /h, 原水濃度 0.015 mmol/L）を行った。一成分（単独イオン）での貫流容量は、As(III)>As(V)>PO₄の順であり、さらに三成分ではAs(III)>As(V)>PO₄順であったことから、バッチ試験の選択性とは異なる結果が示された。さらに、リン酸イオンはヒ酸、亜ヒ酸よりも先に破過し、脱着に転じたことから、実質的にヒ素の吸着を阻害しないことが示された。

第6章では、本研究で得られた結果をまとめ、有害イオン除去のためにSAM118とSFM05905の果たす役割についての提案がされた。また、実用化に向けて必要となる今後の評価の方向性を例示した。

以上のように、本研究は世界各所で問題となっているフッ素やヒ素の汚染の解決に資する新規吸着剤を開発するための一連の研究を行った。自ら合成した吸着剤を粒状化して、実際の処理を想定したカラム試験を実施し、フッ化物イオン吸着においては他の高濃度の共存イオンが阻害とならないことを明らかにし、またヒ素の吸着においてはバッチ試験で吸着阻害となる可能性のあったリン酸イオンが、カラム試験では大きな吸着阻害要因にならないことを明らかにした。バッチ試験とカラム試験では吸着傾向が大きく異なることを明らかにしたことは、今後の吸着剤の評価方法においてカラム試験の重要性を示せたものと評価できる。また、ありふれた元素を複合化することによって新たにフッ化物イオンやヒ素を吸着する材料を開発したことは、水質汚染を解決するための選択肢を一つ増やせたと評価できる。以上により本論文審査委員会は、本論文を博士（工学）の学位論文として十分価値を有すると判定した。